

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06192426
PUBLICATION DATE : 12-07-94

APPLICATION DATE : 22-12-92
APPLICATION NUMBER : 04356990

APPLICANT : SHIN ETSU CHEM CO LTD;

INVENTOR : IGUCHI YOSHINORI;

INT.CL. : C08G 77/06

TITLE : PRODUCTION OF FINE SPHERICAL SILICONE RESIN PARTICLE

ABSTRACT : PURPOSE: To produce fine monodisperse spherical silicone resin particles having particle sizes of 1 μ m or lower efficiently with an easy process control.

CONSTITUTION: Fine spherical silicone resin particles are produced in two steps: the first step wherein 0.5-8 pts.wt. silane mixture comprising 0.001-0.1 pt.wt. tetraalkoxysilane, 0.0001-0.5 pt.wt. trialkylsilanol, and 0.5-8 pts.wt. organotrialkoxysilane is hydrolyzed and condensed with 100 pts.wt. aq. alkali soln.; and the second step wherein the organotrialkoxysilane is added to the resulting product and then hydrolysis and condensation are conducted.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192426

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 77/06

識別記号

NUB

庁内整理番号

8319-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-356990

(22)出願日

平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 井口 良範

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 球状シリコン樹脂微粒子の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は粒径が1 μ m以下の単分散球状シリコン樹脂微粒子を容易な工程管理で効率よく製造する方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明による球状シリコン樹脂微粒子の製造方法は、

A) テトラアルコキシシラン 0.001～0.1重量部、トリアルキルシラノール0.0001～0.5重量部およびオルガノトリアルコキシシラン 0.5～8重量部よりなるシラン混合物 0.5～8重量部をアルカリ性物質の水溶液 100重量部で加水分解、縮合させる工程、

B) ついでこれにオルガノトリアルコキシシランを添加して引続き加水分解、縮合させる工程
とからなることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】A) テトラアルコキシシラン 0.001~ 0.1重量部、トリアルキシルシラノール0.0001~ 0.5重量部およびオルガノトリアルコキシシラン 0.5~8重量部よりなるシラン混合物 0.5~8重量部をアルカリ性物質の水溶液 100重量部で加水分解、縮合させる工程、
B) ついでこれにオルガノトリアルコキシシランを添加して引続き加水分解、縮合させる工程
とからなることを特徴とする球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法、特に粒径が1 μm 以下の単分散球状シリコーン樹脂微粒子を容易な工程管理で効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造については、メチルトリクロロシランを始発材とする方法が知られていた（ベルギー特許第572412号明細書参照）が、これには反応制御が困難であるということからメチルトリアルコキシシランを始発材とするものが開発され、これについては各種の方法が公知とされている。すなわち、これについてはメチルトリメトキシシランまたはメチルトリエトキシシランを水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物や水酸化アンモニウムあるいは有機アミンなどのアルカリ水溶液中でシランの6倍量以上の水で加水分解する方法（特公昭40-16917号公報参照）、塩素を0.1~5.0%含有するメチルトリアルコキシシランをアルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩を含有する水溶液で加水分解させる方法（特公昭56-39808号公報参照）、さらにはメチルトリアルコキシシランをアンモニア水中で加水分解させる方法（特公平2-22767号公報参照）などが提案されている。

【0003】しかして、この場合における微粒子形成に影響する因子としては原料シランの種類、触媒の選定、攪拌条件、加水分解濃度、加水分解温度などが挙げられ、1例としてはメチルトリメトキシシランをアンモニア水中で緩い攪拌条件下に二相状態を保ちながら界面において加水分解を行なうと真球性のすぐれた微粉末が得られるとされている（特開昭63-77940号公報参照）。また、単分散小粒径微粉末を得る方法としては、メチルトリメトキシシランをアンモニア水中で緩い攪拌条件下に二相状態を保ちながら界面において加水分解を行ない、その際メチルトリメトキシシランを水の重量の1/10以下にコントロールする方法も提案されている（特開昭63-295637号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法

は工程管理が難しく、さらに微粉末の乾燥取出しの際にアンモニア水溶液中の微粉末の濃度が低いために効率がわるいという欠点があるために、これについてはオルガノトリアルコキシシランを有機酸の存在下に加水分解してオルガノシラントリオールとし、ついでこれをアルカリ水溶液中で加水分解する方法も提案されている（特開平1-217039号公報参照）が、これには有機酸塩が微粉末中に残存したり、加水分解中に凝集が起るために球状の粒子を得ることが難しく、1次粒子の粒度分布が広いものになるという欠点がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、欠点を解決した球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法に関するものであり、これはA) テトラアルコキシシラン 0.001~ 0.1重量部、トリアルキシルシラノール0.0001~ 0.5重量部およびオルガノトリアルコキシシラン 0.5~8重量部よりなるシラン混合物 0.5~8重量部をアルカリ性物質の水溶液 100重量部で加水分解、縮合させる工程、B) ついでこれにオルガノトリアルコキシシランを添加して引続き加水分解、縮合させる工程とよりなることを特徴とするものである。

【0006】すなわち、本発明者らは球状シリコーン樹脂微粒子を容易な工程管理で効率よく製造する方法を開発すべく種々検討した結果、これについてはテトラアルコキシシランとトリアルキシルシラノールおよびオルガノトリアルコキシシランの混合物を始発材とし、これをアルカリ性物質の水溶液中で加水分解し、ついでオルガノトリアルコキシシランを添加して加水分解させると、一次粒子の粒径が1 μm 以下で、平均粒径値からの粒径値のずれ幅が0.1 μm 以内の範囲である単分散状の球状シリコーン樹脂微粒子を容易な工程管理で効率よく製造することができることを見出し、このシラン混合物の各成分の配合比、加水分解条件などについての研究を進めて本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0007】

【作用】本発明における始発材はテトラアルコキシシランとトリアルキシルシラノールおよびオルガノトリアルコキシシランとの混合物とされる。このテトラアルコキシシランは一般式



で示され、この R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基などから選択される炭素数が1~6のアルキル基、アリール基であるものとされるが、これは1種類でも複数種の混合物であってもよく、これにはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが例示されるが、加水分解性およびコストの点からはテトラメトキシシランも最も好ましいものとされる。

【0008】また、ここに使用されるトリアルキシルシラ

ノールは一般式



で示され、 R^2 、 R^3 、 R^4 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基などの炭素数が1～6のアルキル基、アリール基である同一または異種のものでされるが、これは1種類でも複数種の混合物であってもよく、これにはトリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノールなどが例示されるが、加水分解性およびコストの点からはトリメチルシラノールが最も好ましいものとされる。

【0009】さらにここに使用されるオルガノトリアルコキシシランは一般式



で示され、 R^5 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、またはアミノ基、エポキシ基、ビニル基を少なくとも1個有する有機基、 R^6 は炭素数1～6のアルキル基であるものとされるが、これは1種類でも複数種の混合物であってもよく、これにはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどが例示されるが、加水分解性およびコストの点からはメチルトリメトキシシランが最も好ましいものとされる。

【0010】本発明のA)工程はこのテトラアルコキシシランとトリアルキルシラノールおよびオルガノトリアルコキシシランの混合物をアルカリ性物質の水溶液中で加水分解、縮合させるのであるが、このシラン混合物の添加量はアルカリ性物質の水溶液 100重量部に対して0.5重量部未満では1 μm 以下の粒子が得られず、8重量部より多いと粒度分布が広がったり、また塊状物も発生するので、この添加量は0.5～8重量部の範囲とすることが必要とされる。

【0011】しかし、この0.5～8重量部を構成する各シランの添加量については、テトラアルコキシシランがアルカリ性物質の水溶液 100重量部に対して0.001重量部未満では最終的に得られる球状シリコーン樹脂微粒子が単分散とならず、0.1重量部より多いと塊状物が発生するので0.001～0.1重量部の範囲とすることが必要とされるが、この好ましい範囲は0.01～0.06重量部とすることがよく、このトリアルキルシラノールはアルカリ性物質の水溶液 100重量部に対して0.0001重量部未満では塊状物が発生し、0.5重量部より多くすると1 μm 以下の粒子が得られなくなるので、0.0001～0.5重量部の

範囲とすることが必要とされるが、この好ましい範囲は0.001～0.05重量部とすることがよい。

【0012】また、このオルガノトリアルコキシシランについてはこれがアルカリ性物質の水溶液 100重量部に対して0.5重量部未満では1 μm 以下の粒子が得られず、8重量部より多くすると1 μm 以下の粒子が得られなくなるほか、不定形粒子さらには塊状物の発生もあるので、これは0.5～8重量部の範囲とすることが必要とされるが、この好ましい範囲は1～6重量部の範囲とされる。

【0013】シラン混合物はアルカリ性物質の水溶液中で加水分解、縮合されるのであるが、ここに使用されるアルカリ性物質としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、アンモニアまたはモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどのアミン類などが例示されるが、これらのうちでは水への溶解性、触媒活性および揮発により粉末から容易に除去できるということからアンモニアが好ましいものとされ、これには一般的に市販されているアンモニア水溶液(濃度28%)を使用すればよい。

【0014】また、この加水分解を円滑に行なうためにはこのpHを調整することがよいが、このpHはこれを10未満とすると加水分解速度が遅くなりすぎるし、13より大きくすると加水分解速度が速くなりすぎて、いずれの場合でも単分散微粒子が得られなくなるので、このpHは10～13の範囲とすることがよく、このアルカリ性物質としてアンモニア水を使用する場合にはこれを水 100重量部に対して0.1～5.0重量部の範囲とすればよいが、これが0.1重量部未満では粒子間の融着が起ってゲル化するし、5.0重量部より多くすると球状微粒子が得られなくなるので、これは好ましくは1.0～3.0重量部の範囲とすることがよい。

【0015】このA)工程でシラン混合物を加水分解、縮合させる場合の液温は0℃未満では液が凝固してしまうし、20℃より高くすると1 μm 以下の粒子を得ることができなくなるので0～20℃の範囲とすることがよいが、このA)工程の加水分解工程時間は2時間より長くすると微粒子同士が結合を起すので、これは2時間以内とすればよく、この好ましい時間は5～20分間とされる。

【0016】なお、このA)工程はシラン混合物をアルカリ性物質の水溶液中で加水分解、縮合させるものであるが、これはアルカリ性物質の水溶液にシラン混合物を投入してシラン混合物を加水分解、縮合させてもよいし、予めシラン混合物をpH=3.0～8.0の水に分散あるいは溶解させておき、ここにアルカリ性物質またはその水溶液を投入してシラン混合物を加水分解、縮合させて

もよい。

【0017】本発明のB)工程はA)工程での加水分解終了後、ここにオルガノトリアルコキシシランを添加してこれを加水分解、縮合させて目的とする球状シリコーン樹脂微粒子を製造するものであるが、ここに添加されるオルガノトリアルコキシシランはA)工程で使用したものと同一または異なる1種または多種類の混合物とすればよく、この添加量はアルカリ性物質の水溶液 100重量部に対して5重量部未満では水に対する粒状シリコーン樹脂微粒子の濃度が低くなりすぎて効率が悪くなるし、30重量部より多くすると微粒子同士の凝集が起るので、5~30重量部の範囲とすればよいが、この好ましい範囲は15~25重量部とされる。

【0018】このB)工程による球状シリコーン樹脂微粒子の製造では反応物の攪拌が行なわれるが、この攪拌は強い攪拌とすると微粒子同士の凝集が起り、さらには不定形粒子が発生することから、プロペラ翼、平板翼を用いる緩い攪拌とすることがよいが、オルガノトリアルコキシシランの添加は攪拌条件が緩い場合にはその配合量全部を一度に投入してもよく、この場合でも二相状態を保ちながら界面から徐々に加水分解することができる。

【0019】しかし、この攪拌が二相状態を保てない強い場合には、このオルガノトリアルコキシシランの添加は徐々に投入することがよいが、これが1時間未満では粒子同士の凝集が起り、10時間より長くすると粒径が1 μ m以下の粒子を得ることができなくなるので、これは1~10時間の範囲とすればよく、この好ましい範囲は2~7時間とされる。なお、このオルガノトリアルコキシシランの添加は種類の異なるものを分割して投入してもよく、この最後に投入するオルガノトリアルコキシシランの種類によっては目的とするシリコーン樹脂を粒子表面に官能基をもつものとすることもできる。このB)工程における液温は0℃未満では液が凝固してしまうし、40℃より高くすると微粒子同士の凝集が起り好ましくないため、0~40℃の範囲とすればよいが、好ましくは5~20℃とすることがよい。

【0020】本発明による球状シリコーン樹脂微粒子の製造はこのB)工程の実施で終了するが、このB)工程が終了後もオルガノトリアルコキシシランの加水分解縮合反応が完全に終了するまではしばらく攪拌を続けておくことが好ましく、この加水分解、縮合を完結させるためにこの系は加熱してもよいし、必要であれば酸性物質を投入して中和してもよい。

【0021】上記したA)、B)工程を終了して得られる球状シリコーン樹脂微粒子は分散液であることから、これから球状シリコーン樹脂微粒子を得るためにはこれを加熱するか、減圧下に加熱して水を除去することが必要とされるが、これは分散液を静置して行なう方法、分散液を攪拌、流動させながら行なう方法、スプレードラ

イヤーのように気流中に分散液を噴霧分散させる方法、さらには流動熱媒体を利用して行なう方法などで行なえばよい。なお、この場合、前処理として加熱脱水、ろ過、遠心分離、デカンテーションなどの方法で分散液を濃縮してもよいし、必要な場合には水洗浄を行なってもよく、分散液から取り出した微粒子が凝集している場合にはジェットミル、ボールミル、ハンマーミルなどの粉碎機で解砕することも必要とされる。

【0022】

10 【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげる。
実施例1

5 リットルのガラス容器にpHが 6.8の水3,670gを仕込み、プロペラ翼攪拌機を用いて翼回転数200rpmで攪拌し、水温を10℃としたのち、ここにテトラメトキシシラン0.5g、トリメチルシラノール0.3gおよびメチルトリメトキシシラン 90gを添加して10分間攪拌した。

20 【0023】ついでここにアンモニア水溶液（濃度28%）を 90g添加し、液温を10~15℃に保ちながら10分間攪拌したところ、液のpHが11.0となったので、ここにメチルトリメトキシシラン650gを液温を5~15℃に保ちながら 2.5時間かけて投入し、終了後も液温を5~15℃に保ちながら1時間攪拌をしてから液を75~80℃まで加熱し、さらに1時間攪拌を行なった。

【0024】つぎに、このようにして得たシリコーン樹脂スラリーを加圧ろ過器でろ過して水分が約30%のケーキ状物としたのち、105℃の乾燥器中で乾燥し、得られた乾燥物をジェットミルで解砕し、得られた微粒子を電子顕微鏡で観察したところ、このものは粒径が0.65±0.04 μ mの球状の微粉末であった。

30 【0025】実施例2

5 リットルのガラス容器にpHが 6.8の水3,670gを仕込み、プロペラ翼攪拌機を用いて翼回転数200rpmで攪拌し、水温を10℃としたのち、ここにテトラメトキシシラン0.5g、トリメチルシラノール0.3gおよびメチルトリメトキシシラン 90gを添加して10分間攪拌した。ついでここにアンモニア水溶液（濃度28%）を 90g添加し、液温を10~15℃に保ちながら10分間攪拌したところ、この液のpHは11.0となったので、ここにメチルトリメトキシシラン580gを液温を5~15℃に保ちながら 2.2時間かけて投入し、引続きメチルトリメトキシシラン 72gとN-（ β -アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン8gとの混合物を液温5~15℃に保ちながら25分かけて投入した。つぎにこれ以降は実施例1と同様に処理してシリコーン樹脂微粒子を作り、これを電子顕微鏡で観察したところ、このものは粒径が0.62±0.05 μ mの球状の微粉末であった。

【0026】実施例3

50 5 リットルのガラス容器にpHが 6.8の水3,670gを仕込み、酢酸1.3gを加えて水のpHを 4.0に調整し、プロペラ翼攪拌機を用いて翼回転数200rpmで攪拌し、水温を10℃

としたのち、ここにテトラメトキシシラン0.5g、トリメチルシラノール0.3gおよびメチルトリメトキシシラン 90gを添加して10分間攪拌した。ついでここにアンモニア水溶液（濃度28%）を 90g添加し、液温を10～15℃に保ちながら10分間攪拌したところ、液のpHは10.9となったので、ここにメチルトリメトキシシラン650gを液温を5～15℃に保ちながら 2.5時間かけて投入し、以下は実施例1と同様に処理してシリコーン樹脂微粒子を作り、ここに得られた微粒子を電子顕微鏡で観察したところ、このものは粒径が $0.5 \pm 0.05 \mu\text{m}$ の球状の微粉末であった。

【0027】実施例4

5リットルのガラス容器にpHが 6.8の水3,670gを仕込み、プロペラ翼攪拌機を用いて翼回転数200rpmで攪拌し、水温を10℃としたのち、ここにテトラメトキシシラン2.0g、トリメチルシラノール1.2gおよびメチルトリメトキシシラン 90gを添加して10分間攪拌した。ついでここにアンモニア水溶液（濃度28%）を 90g添加し、液温を10～15℃に保ちながら10分間攪拌したところ、液のpHは10.9となったので、ここにメチルトリメトキシシラン 650gを液温を5～15℃に保ちながら 2.5時間かけて投入し、以下は実施例1と同様に処理してシリコーン樹脂微粒子を作り、ここに得られた微粒子を電子顕微鏡で観察したところ、このものは粒径が $0.50 \pm 0.05 \mu\text{m}$ の球状の微粉末であった。

【0028】比較例1

5リットルのガラス容器にpHが 6.8の水3,670gとアンモニア水溶液（濃度28%）を 90gを仕込み、プロペラ翼攪拌機を用いて翼回転数200rpmで攪拌し、水温を10℃として10分間攪拌したところ、液のpHは11.0であった。ついでここにメチルトリメトキシシラン650gを液温を10～15℃に保ちながら 2.5時間かけて投入し、以下は実施例1と同様に処理してシリコーン樹脂微粒子を作り、この微粒子を電子顕微鏡で観察したところ、このものは粒径が $1.5 \sim 1.8 \mu\text{m}$ の球状の微粉末であった。

【0029】比較例2

5リットルのガラス容器にpHが 6.8の水3,670gを仕込み、プロペラ翼攪拌機を用いて翼回転数200rpmで攪拌し、水温を10℃としたのち、ここにメチルトリメトキシシラン 90gを添加して10分間攪拌し、アンモニア水溶液（濃度28%）を 90gを添加し、液温を10～15℃に保ちながら10分間攪拌したところ、液のpHは11.0であった。ついでここにメチルトリメトキシシラン650gを液温を10～15℃に保ちながら 2.5時間かけて投入し、以下は実施例1と同様に処理してシリコーン樹脂微粒子を作り、この微粒子を電子顕微鏡で観察したところ、このものは粒径が $0.8 \sim 1.3 \mu\text{m}$ のものであったが、これは粒径分布の広い球状の微粉末であった。

【0030】比較例3

5リットルのガラス容器にpHが 6.8の水3,670gを仕込み、プロペラ翼攪拌機を用いて翼回転数200rpmで攪拌し、水温を10℃としたのち、ここにテトラメトキシシラン0.5gとメチルトリメトキシシラン 90gを添加して10分間攪拌した。ついでここにアンモニア水（濃度28%）を 90gを添加し、液温を10～15℃に保ち10分間攪拌して加水分解を行なったが、この場合には多量の塊状物が発生し、目的とする球状シリコーン樹脂微粒子を得ることができなかった。

【0031】比較例4

5リットルのガラス容器にpHが 6.8の水3,670gを仕込み、プロペラ翼攪拌機を用いて翼回転数200rpmで攪拌し、水温を10℃としたのち、ここにテトラメトキシシラン5gとトリメチルシラノール3gおよびメチルトリメトキシシラン 90gを添加して10分間攪拌した。ついでここにアンモニア水（濃度28%）を 90gを添加し、液温を10～15℃に保って10分間攪拌したところ、このときの液のpHは11.0となっていたが、ここにトリメトキシシラン 650gを液温を5～15℃に保ちながら 2.5時間かけて投入して加水分解させたと、この場合には液の粘度が上昇し、多量の塊状物が発生したため、目的とする球状シリコーン樹脂微粒子を得ることができなかった。

【0032】比較例5

5リットルのガラス容器にpHが 6.8の水3,670gを仕込み、プロペラ翼攪拌機を用いて翼回転数200rpmで攪拌し、水温を10℃としたのち、ここにトリメチルシラノール0.3gとメチルトリメトキシシラン 90gを添加し、液温を10～15℃に保ちながら、10分間攪拌したところ、液のpHは11.0となった。ついでここにメチルトリメトキシシラン650gを液温を10～15℃に保ちながら 2.5時間かけて投入し、以下は実施例1と同様に処理してシリコーン樹脂微粒子を作り、この微粒子を電子顕微鏡で観察したところ、このものは粒径が $0.8 \sim 1.3 \mu\text{m}$ のものであったが、粒度分布の広い球状の微粒子であった。

【0033】

【発明の効果】本発明は球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法に関するものであり、これは前記したようにA) テトラアルコキシシラン 0.001～ 0.1重量部、トリアルキルシラノール0.0001～ 0.5重量部およびオルガノトリアルコキシシラン 0.5～8重量部よりなるシラン混合物 0.5～8重量部をアルカリ性物質の水溶液 100重量部で加水分解、縮合させる工程、B) ついでこれにオルガノトリアルコキシシランを添加して引き続き加水分解、縮合させる工程、とからなることを特徴とするものであるが、これによれば粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の単分散球状シリコーン樹脂微粒子を容易な工程管理で効率よく製造することができるという有利性が与えられる。